

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## Compounds with reactive rests and their use in dyeing fibres.

**Patent number:** EP0031099  
**Publication date:** 1981-07-01  
**Inventor:** KRUEGER HEINZ DR-CHEM; SCHAFER ORTWIN DR-CHEM; ELSEER WOLFGANG DR-CHEM; KRALLMANN REINHOLD; PATSCH MANFRED DR-CHEM  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
 - international: C09B62/002; D06P3/66; D06P3/10  
 - european: C09B62/44C  
**Application number:** EP19800107850 19801212  
**Priority number(s):** DE19792951541 19791221

### Also published as

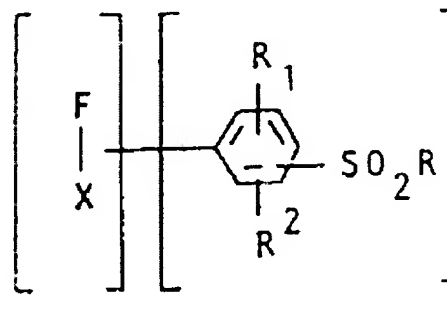
JP5612071  
 EP003109  
 DE295154  
 EP003109

### Cited documents:

CH472478  
 FR149024  
 FR132676  
 DE164456

### Abstract of EP0031099

1. A compound containing sulfonic acid groups and reactive radicals, of the general formula I see diagramm :  
 EP0031099,P24,F1 where F is the radical of a monoazo, polyazo or anthraquinone dye which is free from heavy metal, X is hydroxyethylsulfonyl, sulfatoethylsulfonyl, chloroethylsulfonyl, vinylsulfonyl, chloroacetyl, acryloyl or halopropionyl or is a reactive group from the triazine, pyrimidine, quinazoline or quinoxaline series, n is 1 or 2, R\*\*1 and R\*\*2 independently of one another are hydrogen, chlorine, bromine, methyl or methoxy, and R is see diagramm : EP0031099,P24,F2 where R\*\*3 is H, OH or C1 - C3 -alkyl, and W is hydroxysulfonyl.





CM 2495L

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80107850.2

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 B 62/002**  
**D 06 P 3/66, D 06 P 3/10**

(22) Anmeldetag: 12.12.80

(30) Priorität: 21.12.79 DE 2951541

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 01.07.81 Patentblatt 81/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
 BE CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
 Carl-Bosch-Strasse 38  
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Schaffer, Ortwin, Dr.-chem  
 Brüsseler Ring 43  
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Patsch, Manfred, Dr.-chem  
 Fritz-Wendel-Strasse 4  
 D-6706 Wachenheim(DE)

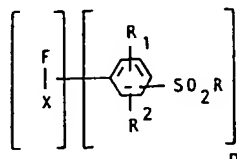
(72) Erfinder: Krueger, Heinz, Dr.-chem  
 Bannwaldstrasse 14  
 D-6833 Waghäusel(DE)

(72) Erfinder: Krallmann, Reinhold  
 Plauserstrasse 3  
 D-6719 Weisenheim(DE)

(72) Erfinder: Elser, Wolfgang, Dr.-chem  
 Theodor-Heuss-Strasse 4  
 D-6706 Wachenheim(DE)

(54) Verbindungen mit reaktiven Resten und ihre Verwendung zum Färben von Fasern.

(57) Die Erfindung betrifft Verbindungen mit reaktiven Resten  
 der allgemeinen Formel



R gegebenenefalls substituiertes Alkenyl mit mindestens 3 C-Atomen oder ein in einen Rest R überführbarer, gegebenenefalls substituierter Alkylrest mit mindestens 3 C-Atomen sind.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich sehr gut zum Färben hydroxylgruppenhaltiger Fasern, insbesondere Cellulose und Wolle.

EP 0 031 099 A2

in der

F

X

n

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

der Rest eines schwermetallfreien Monoazo-, Poly-azo- oder Anthrachinonfarbstoffes, eine Hydroxyäthylsulfonyl-, Sulfatoäthylsulfonyl-, Chloräthylsulfonyl-, Vinylsulfonyl-, Chloracetyl-, Acryloyl- oder Halogenpropionylgruppe oder eine reaktive Gruppe der Triazin-, Pyrimidin-, Chinazolin- oder Chinoxalinreihe, die Zahlen 1 oder 2, unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy und

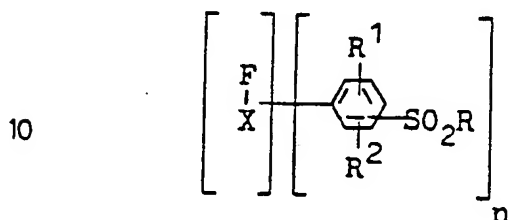
BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034202

BEZEICHNUNG GEÄNDERT  
siehe Titelseite

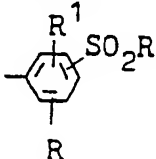
Verbindungen mit reaktiven Resten

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen  
5 Formel I



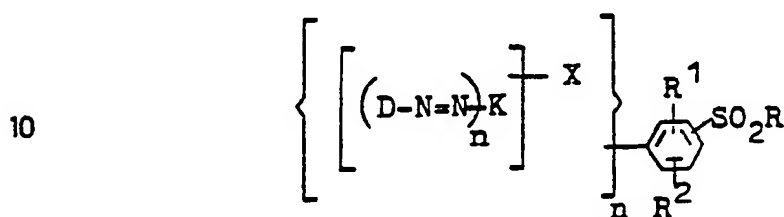
in der

- 15 F der Rest eines schwermetallfreien Monoazo-, Poly-  
azo- oder Anthrachinonfarbstoffes,  
X eine Hydroxyäthylsulfonyl-, Sulfatoäthylsulfonyl-,  
Chloräthylsulfonyl-, Vinylsulfonyl-, Chloracetyl-,  
20 Acryloyl- oder Halogenpropionylgruppe oder eine  
reaktive Gruppe der Triazin-, Pyrimidin-, Chinazo-  
lin- oder Chinoxalinreihe,  
n die Zahlen 1 oder 2,  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor,  
Brom, Methyl oder Methoxy und  
25 R gegebenenfalls substituiertes Alkenyl mit min-  
destens 3 C-Atomen oder ein in einen Rest R über-  
führbarer, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-  
rest mit mindestens 3 C-Atomen sind.

30 Der oder die Reste  können sowohl an F als  
auch an X gebunden sein. Die Bindung kann direkt oder

Über ein Brückenglied erfolgen, wobei als Brückenglieder<sup>7</sup> beispielsweise folgende Gruppen zu nennen sind:  
 -NH-, -NHCO-, -NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-, -NHCONH- oder -N=N-.

- 5 Die Farbstoffe der Azoreihe entsprechen z. B. der allgemeinen Formel II



- 15 in der  
 D der Rest einer Diazokomponente und  
 K der Rest einer Kupplungskomponente der Anilin-,  
 Naphthalin-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Indol-,  
 Acylacetaryl- oder Barbitursäurereihe sind und  
 20 n, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R und X die angegebene Bedeutung haben.

- Kupplungskomponenten der Anilin- und Naphthalinreihe  
 sind z. B. Aniline, N-monosubstituierte Aniline, m-  
 Phenylendiaminderivate, Naphtholsulfosäuren, Amino-  
 25 naphthaline, Naphthole, Hydroxynaphthoesäurederivate,  
 Aminonaphthalinsulfosäuren oder Aminonaphtholsulfo-  
 säuren.

- Im einzelnen sind beispielsweise zu nennen:  
 30 Anilin-N-ω-methansulfonat, o- und m-Toluidin, o- und  
 m-Anisidin, Anthranilsäure-N-ω-methansulfonat, Kres-  
 idin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, m-

5 Aminoacetanilid, 3-Amino-4-methoxyacetanilid, 3-Amino-4-methylacetanilid, m-Aminophenylharnstoff, N-Methylanilin, N-Methyl-m-toluidin, N-Äthylanilin, N-Äthyl-m-toluidin, N-β-Hydroxyäthylamin oder N-β-Hydroxy-m-toluidin.

Naphtholsulfonsäuren sind beispielsweise:

1-Naphthol-3-sulfonsäure, 1-Naphthol-4-sulfonsäure,  
1-Naphthol-5-sulfonsäure, 1-Naphthol-8-sulfonsäure,  
10 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,8-disulfonsäure, 2-Naphthol-5-sulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure, 2-Naphthol-7-sulfonsäure, 2-Naphthol-8-sulfonsäure, 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure, 2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure, 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2,6-Dioxynaphthalin-8-sulfonsäure oder 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure.

Weiterhin sind beispielsweise zu nennen:

α-Naphthylamin, N-Phenyl-α-naphthylamin, N-Äthyl-α-naphthylamin, N-Phenyl-β-naphthylamin, 1,5-Naphthylendiamin, 1,8-Naphthylendiamin, α-Naphthol, β-Naphthol, 1,5-Dioxynaphthalin, 1,6-Dioxynaphthalin, 1,7-Dioxynaphthalin, 2,7-Dioxynaphthalin, 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure-N-phenylamid, 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure-N-(2'-methoxyphenyl)-amid oder 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure-N-(2',5'-dimethoxyphenyl)-amid.

Aminonaphthalinsulfonsäuren sind beispielsweise:

1-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-6/7-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure oder 2-Naphthylamin-



6,8-disulfosäure.

Als Aminonaphtholsulfonsäuren sind z. B. zu nennen:

- 1-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure,
- 5 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure,
- 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure,
- 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,
- 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure,
- 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure,
- 10 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure,
- 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,
- 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure,
- 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,
- 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,
- 15 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure,
- 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure,
- 1-Acetylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure,
- 2-Methylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure,
- 2-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure oder
- 20 2-Methylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure.

- Von besonderer Bedeutung sind sulfo- und/oder carboxylgruppenhaltige, gegebenenfalls Azogruppen tragende Kupplungskomponenten, die in o- oder p-Stellung zu einer
- 25 Hydroxy- und/oder Aminogruppe kuppeln und die schon eine reaktive Gruppe X enthalten können.

Als Beispiele für solche Kupplungskomponenten seien beispielsweise genannt:

- 30 2-Acetylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,

1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,  
1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure  
oder 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfon-  
säure.

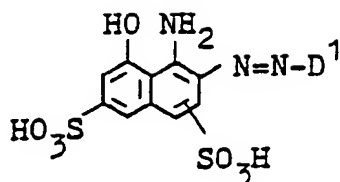
5

Weiterhin 2-[5'-Hydroxy-7'-sulfo-)-naphthylamino-2'-]-  
4,6-dichlortriazin, 2-[5'-Hydroxy-7'-sulfo)-naphthyl-  
methyldamino-2'-]-4,6-dichlortriazin, 2-[(8'-Hydroxy-  
6'-sulfo)-naphthylamino-2'-]-4,6-dichlortriazin, 2-  
10 [(8'-Hydroxy-6'-sulfo)-naphthylmethyldamino-2'-]-4,6-  
dichlortriazin, 2-[(8'-Hydroxy-3',6'-disulfo)-naphthyl-  
amino-1'-]-4,6-dichlortriazin oder 2-[(8'-Hydroxy-4',  
6'-disulfo)-naphthylamino-1'-]-4,6-dichlortriazin so-  
wie deren Monokondensationsprodukte mit primären und  
15 sekundären, aliphatischen und aromatischen Aminen, wie  
beispielsweise Ammoniak, Methyl- und Äthylamin, Taurin,  
Glyzin, Sarkosin,  $\beta$ -Hydroxyäthylamin, Dioxäthylamin,  
Hydrazin, Anilin, N-Methyl- und N-Äthylanilin, Morphin,  
Toluidin, Anisidin, Kresidin, Anilin-o-, m- und p-sulfon-  
20 säure, Anilin-2,4- und 2,5-disulfonsäure, o-, m- und p-  
Aminobenzoesäure, m-, p-Vinylsulfonylanilin, m-, p-Sulfato-  
äthylsulfonylanilin, N-Methylantrhansäure oder o-, m-,  
p-Alkenylsulfonylanilin.

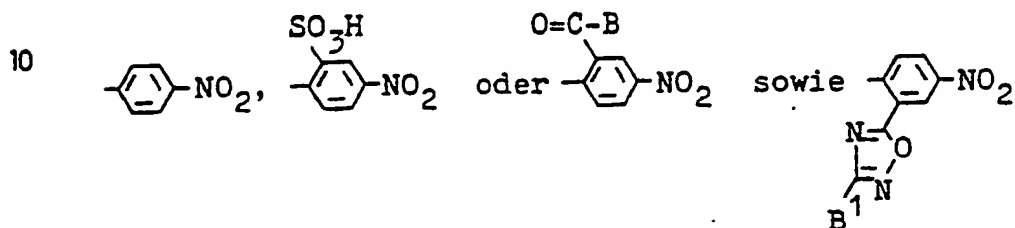
25 Als Kupplungskomponenten sind weiterhin besonders zu  
nennen:

1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6- und 4,6-disulfonsäure  
sowie deren durch saure Kupplung erhaltene Arylazokupp-  
lungsprodukte der Formel:

30

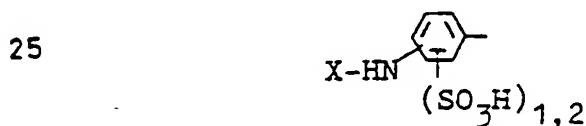


wobei  $D^1$  beispielsweise ein Rest folgender Formel sein kann:



15 wobei B Hydroxy,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenoxy oder gegebenenfalls substituiertes Amino und  $B^1$  ein organischer Rest der in der DE-OS 2 910 861 beschriebenen Art sind.

20 Weiterhin kann  $D^1$  eine reaktive Gruppe tragen, wobei für  $D^1$  besonders Reste der Formel



zu nennen sind, in der X ein reaktiver Rest ist.

30

35

Kupplungskomponenten der weiteren Reihen sind beispielsweise: Pyrazolone und Aminopyrazole, 2,6-Diaminopyridine, Hydroxy- und Aminopyrimidine, Indole, Barbitursäurederivate oder Acetoacetarylide.

5

Als Pyrazolon-Kupplungskomponenten sind beispielsweise 3-Methyl-, 3-Carboxy-, 3-Alkoxycarbonyl und 3-Carbon-amido-5-pyrazolone zu nennen, die in 1-Stellung Wasserstoff, gegebenenfalls durch Methyl, Äthyl, Fluor, Chlor, 10 Brom, Amino, Trifluormethyl, Methoxy, Äthoxy, Cyano, Phenoxy, Phenylsulfonyl, Methylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Benzoyl, Acetyl, Acetylamino, Nitro, Hydroxyl, Carboxyl, Carbamyl oder Sulfamyl substituierte Phenylreste, durch Hydroxysulfonyl substituierte  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylreste 15 oder gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxyl oder Carboxyl substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste tragen können, beispielsweise also:

1-Phenyl-, 1-(2'-Chlorphenyl)-, 1-(2'-Methoxyphenyl)-, 1-(2'-Methylphenyl)-, 1-(2',5'-Dichlorphenyl)-, 1-(2',6'- 20 Dichlorphenyl)-, 1-(2'-Methyl-6'-chlorphenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-methylphenyl)-, 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-, 1-(2',5'-Disulfophenyl)-, 1-(2'-Carboxyphenyl)-, 1-(3'-Sulfophenyl)- 25 1-(4'-sulfophenyl)-, 1-(3'-sulfamylphenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-diethylsulfamyl)-, 1-(3'- oder 4'-Aminophenyl)-, 1-(2'-Sulfo-5'-aminophenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-aminophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon, 1-(2'-Äthylphenyl)-, 1-(3'- oder 4'-Aminophenyl)-, 1-(3'- oder 4'-Nitrophenyl)-, 30 1-Phenyl-, 1-(3'- oder 4'-Sulfophenyl)-, 1-(2'-Chlorphenyl)-, 1-(2'-Chlor-4'- oder 5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(2',5'-Dichlorphenyl)-,

35

1-(4',8'-Disulfo- $\beta$ -naphthyl)-, 1-(6'-Sulfo- $\alpha$ -naphthyl)-  
3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure-  
amid, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäuremorpholid, 1-  
Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester, 5-Pyrazolon-  
5 3-carbonsäureäthylester, 5-Pyrazolon-3-carbonsäure oder  
1-(2'-Hydroxyäthyl)-3-methyl-5-pyrazolon.

Andere aus der Pyrazolreihe stammende Kupplungskomponen-  
ten sind beispielsweise 1-Methyl-, 1-Äthyl-, 1-Propyl-,  
10 1-Butyl-, 1-Cyclohexyl-, 1-Benzyl- oder 1-Phenyl-5-  
aminopyrazol, 1-(4'-Chlorphenyl)-, 1-(4'-Methylphenyl)-  
5-aminopyrazol oder 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol.

Acetoacetanilide sind vor allem Acetessiganilid und  
15 dessen im Phenylkern durch Chlor, Methyl, Äthyl, Meth-  
oxy, Äthoxy, Acetylamino, Hydroxysulfonyl, Carboxy,  
Carbonamido oder Sulfonamido ein- oder mehrfach substi-  
tuierten Derivate.

20 Vom Pyridin abgeleitete Kupplungskomponenten sind bei-  
spielsweise die in der DE-OS 2 260 827 beschriebenen  
Derivate.

25

30

35

Als Pyrimidinkupplungskomponenten sind z. B. die in den DE-OS 2 202 820 und 2 308 663 aufgeführten Verbindungen geeignet. Weiterhin sind Barbitursäure und deren N-Substitutionsprodukte zu nennen. Als N-Substituenten sind dabei insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl anzuführen.

Als Indolkupplungskomponenten sind beispielsweise zu nennen:

2-Methylindol, 2-Phenylindol, 2-Phenylindol-5-sulfonsäure, 1-Methyl-2-phenylindol, 1-(2'-Hydroxyäthyl)-, 1-(2'-Carboxyäthyl)-, 1-(2'-Carbamoyläthyl)-2-methylindol oder -2-phenylindol.

Die Reste D der Diazokomponenten stammen vorwiegend aus der Anilin- und Aminonaphthalinreihe. Als Substituenten für die Reste D kommen z. B. Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl, Äthyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenoxy, Carboxy, Carbonester, Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylazo, Cyan, Nitro, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Benzoylamino, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder Alkenylsulfonyl, Phensulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl oder Sulfamoyl, Hydroxy oder Hydroxysulfonyl in Betracht, sowie die in der DE-OS 2 910 861 genannten Oxdiazolylreste.

Einzelne Substituenten sind neben den bereits genannten z. B.:

OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, durch Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Äthoxy, Carboxy oder Hydroxysulfonyl substituiertes Phenylazo, COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,

- $\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CONHCH}_3$ ,  $\text{CONHC}_2\text{H}_5$ ,  
 $\text{CONHC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{CONHC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CONHC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ,  
 $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ ,  
 $\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ , Pyrrolidinocarbonyl, Piperidinocarbonyl,  
5 Morpholinocarbonyl, Piperazinocarbonyl oder N-Methyl-  
piperazinocarbonyl, die entsprechenden Sulfamoylreste,  
 $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2^-$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_2^-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2^-$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{SO}_2^-$ ,  
 $\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2^-$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2^-$ ,  $\text{HO}_3\text{SOCH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_2^-$ ,  
10  $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2^-$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{SO}_3\text{H}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2^-$  oder  $\text{HOCH}_2-\underset{\text{SO}_3\text{H}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2^-$ .

Einzelne Diazokomponenten der Formel D-NH<sub>2</sub> sind beispielsweise:

- 15 Anilin, o-, m-, p-Toluidin, o-, m-, p-Chloranilin, o-,  
m-, p-Anisidin, o-, m-, p-Nitroanilin, 2-Nitro-4-methyl-  
anilin, 3-Nitro-4-methylanilin, 2-Nitro-4-chloranilin,  
2-Methyl-5-nitroanilin, 2-Methyl-4-nitroanilin, 2-Chlor-  
4-nitroanilin, 4-Nitroanilin-2-methylsulfon, Anilin-o-,  
20 m-, p-sulfonsäure, 2-Amino-3-chlorbenzolsulfonsäure, 2-  
Amino-4-chlorbenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-chlorbenzol-  
sulfonsäure, 3-Amino-4-chlorbenzolsulfonsäure, 2-Chlor-  
5-aminobenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-methylbenzolsulfon-  
säure, 2-Methyl-5-aminobenzolsulfonsäure, 2-Methyl-4-  
25 aminobenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-methoxybenzolsulfon-  
säure, 2-Methoxy-5-aminobenzolsulfonsäure, 2-Amino-4-  
chlor-5-methylbenzolsulfonsäure, 2-Amino-4-methyl-5-chlor-  
benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-nitrobenzolsulfonsäure, 3-  
Nitro-4-aminobenzolsulfonsäure, Anilin-2,4- und -2,5-di-  
30 sulfonsäure, 2-Amino-4,5-disulfotoluol, 2-Amino-3,5-di-  
sulfochlorbenzol, 2-Amino-3,5-disulfotoluol, 2-Amino-  
3,5-dimethylbenzolsulfonsäure, 4-Amino-2,5-disulfoanisol,

- 2-Amino-4-acetaminobenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-acetaminobenzolsulfonsäure, o-, m-, p-Aminobenzoessäure sowie deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester, Anilin-3- und -4-sulfonamid, o- und p-Aminobenzonitril, Acetmetamin- und Acetparaminsäure, Gelb- und Digelbsäure, 2-(3'-Phenyl-1',2',4'-oxdiazolyl-5')-anilin-4-sulfonsäure, 2'-(3'-Methyl-1',2',4'-oxdiazolyl-5')-anilin-4-sulfonsäure, 2-[3'-(2"-Sulfophenyl)-1',2',4'-oxdiazolyl-5']-4-nitroanilin, 2-[3'-(2"-Hydroxysulfonyläthyl)-1',2',4'-oxdiazolyl-5']-4-nitroanilin, 2-[3'-(β-Hydroxysulfonyläthyl)-1',2',4'-oxdiazolyl-5']-4-sulfoanilin, 2-(3'-Phenyl-1',2',4'-oxdiazolyl-5')-anilin, 2-(3'-Methyl-1',2',4'-oxdiazolyl-5')-anilin, 4-Allylsulfonylanilin, 3-Allylsulfonylanilin, 2-Allylsulfonylanilin, 4-(Propenyl-1')-sulfonylanilin, 4-Vinylsulfonylanilin, 3-(β-Sulfatoäthyl)-sulfonylanilin, 4-(β-Sulfatoäthyl)-sulfonylanilin, 4-(β-Chloräthyl)-sulfonylanilin, 4-(β-Hydroxy-γ-chlorpropyl)-sulfonylanilin, 4-(3'-Hydroxypropenyl-1')-sulfonylanilin, 4-(β-Sulfo-γ-hydroxypropyl)-sulfonylanilin, 2-Amino-5-sulfobenzoessäure, 3-Amino-6-nitrobenzoessäure, 3-Nitro-4-aminobenzoessäure, 2-[(3'-Amino-4'-sulfo)-phenyl-1']-4,6-dichlortriazin, 2-[(4'-Amino-3'-sulfo)-phenyl-1']-4,6-dichlortriazin, 2-[(3'-Amino-4',6'-disulfo)-phenyl-1']-4,6-dichlortriazin, 2-[(4'-Amino-2',5'-disulfo)-phenyl-1']-4,6-dichlortriazin, 2-Naphthylamin-1-sulfosäure, 2-Naphthylamin-1,5-disulfosäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure, 2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure, 2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure, 1-Naphthylamin-2-sulfosäure, 1-Naphthylamin-3-sulfosäure, 1-Naphthylamin-4-sulfosäure, 1-Naphthylamin-6-sulfosäure, 1-Naphthylamin-7-sulfosäure, 1-Naphthylamin-3,7-disulfosäure, 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure oder 1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure.



5



15



20

25

30



Die reaktiven Reste X können bei den Azofarbstoffen sowohl im Diazokomponententeil als auch in der Kupplungskomponente stehen, sie sind über Stickstoff in Form von -NH- oder -N-Alkyl- gebunden, Alkyl hat dabei vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome und kann durch Hydroxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Cyan substituiert sein. Die Reste X stammen im einzelnen beispielsweise von folgenden Verbindungen:

Acryloylchlorid,  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid,  $\beta$ -Brompropionylchlorid, Chloracetylchlorid,  $\alpha,\beta$ -Dichlorpropionylchlorid, 2,3-Dichlorchinoxalin-5-carbonylchlorid, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonylchlorid, 2,3-Dichlorchinazolin-5- oder 6-sulfonylchlorid, 2,4-Dichlorchinazolin-6- oder -7-sulfonylchlorid, 2,4,6-Trichlorchinazolin-7- oder -8-sulfonylchlorid, 2,4,7- oder 2,4,8-Trichlorchinazolin-6-sulfonylchlorid, 2,4-Dichlorchinazolin-6-carbonylchlorid, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonylchlorid, 4-Vinylsulfonylanilin, 4-( $\beta$ -Chloräthyl)-sulfonylanilin, 4-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-sulfonylanilin, 3- und 4-( $\beta$ -Sulfatoäthyl)-sulfonylanilin, 1-Phenyl-4-(carbonylchlorid)-4,5-dichlor-6-pyridazon, 2,4,6-Trichlorpyrimidin, 2,4,6-Trichlor-5-methylpyrimidin, 2,4,6-Tribrom-5-cyanpyrimidin, 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin, 2,4,6-Trifluorpyrimidin, 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidin.

25

Insbesondere seien genannt:

Cyanurfluorid, Cyanurchlorid, Cyanurbromid, 2,4-Dichlor-6-methyltriazin, 2,4-Dichlor-6-phenyltriazin sowie die primären Kondensationsprodukte von Cyanurfluorid, -chlorid und -bromid mit Ammoniak, Aminen, organischen Hydroxy- und Mercaptoverbindungen, also z. B.: Methanol, Äthanol, Isopropanol, Phenol,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol,

35




Chlorphenolen, Cresolen, sulfonierten Phenolen,  
 Thiophenol, Thioglycolsäure, Methylmercaptan, Dime-  
 thyldithiocarbaminsäure, 2-Mercaptobenzthiazol,  
 Thioacetamid, Methylamin, Äthylamin, n-Propyl-  
 5 amin, Dimethylamin und Diäthylamin,  $\beta$ -Hydroxyäthylamin,  
 Di-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-amin, Piperidin, Morpholin,  $\beta$ -Meth-  
 oxyäthylamin,  $\beta$ -(4-Sulfophenyl)-äthylamin, Aminoessig-  
 säure, N-Methylaminoessigsäure, Taurin, N-Methyltaurin,  
 10 Anilin, N-Methylanilin, Toluidin, Anisidin, Anilin-2,5-,  
 2,4- und 3,5-Disulfonsäure, Anilin-o-, m- und p-sulfon-  
 säure, N-Methylanilin-o-, m- und p-Sulfonsäure, o-, m-  
 und p-Aminobenzoessäure, 4- und 5-Sulfo-2-aminobenzo-  
 säure, 2-Aminotoluol-4-sulfonsäure, 5-Amino-2-hydroxy-  
 benzoessäure,  $\beta$ -Aminoäthansulfonsäure, N-Methylamino-  
 15 äthansulfonsäure, Mono- und Disulfonsäuren von 1-Amino-  
 und 2-Aminonaphthalin, 4-Allylsulfonylanilin, 3-Allyl-  
 sulfonylanilin, 4-(Propenyl-1')-sulfonylanilin, 4-Vinyl-  
 sulfonylanilin, 3-(p-Sulfatoäthyl)-sulfonylanilin, 4-  
 ( $\beta$ -Sulfatoäthyl)-sulfonylanilin, 4-( $\beta$ -Chloräthyl)-sul-  
 20 fonylanilin, 4-( $\beta$ -Hydroxy- $\gamma$ -chlorpropyl)-sulfonylanilin,  
 4-(3'-Hydroxypropenyl-1')-sulfonylanilin, 4-( $\beta$ -Sulfo-  
 propyl)-sulfonylanilin, 4-( $\beta$ -Sulfo- $\gamma$ -hydroxypropyl)-  
 sulfonylanilin, 4-Vinylsulfonylanilin, 3-( $\beta$ -Sulfato-  
 äthyl-sulfonylanilin, 4-( $\beta$ -Sulfatoäthyl)-sulfonylanilin  
 25 oder 4-( $\beta$ -Chloräthyl)-sulfonylanilin.


Reste R sind beispielsweise:

-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, -CH=CH-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CHOHCH<sub>2</sub>Cl, -CH=CH-CH<sub>2</sub>Cl,  
 -CH=CH-CH<sub>2</sub>OH, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 30 -CH=CH-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(n, i) oder -CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-R<sup>3</sup> wobei R<sup>3</sup>  
 $\begin{array}{c} | \\ W \end{array}$   
 = H, OH oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl und W Hydroxylsulfonyl

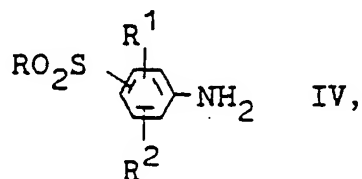
oder gegebenenfalls substituiertes Alkoxy oder Dialkyl-amino sind.

Reste W sind beispielsweise:

5  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  
 $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ,  
 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ,  $\text{N}$  ,  $\text{N}$  ,  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}$  

oder  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}$  .

10 Zur Herstellung von Verbindungen der Formel I kann man die Komponenten in an sich bekannter Weise miteinander umsetzen. Beispielsweise kann man eine Diazoniumverbindung eines Amins der Formel IV



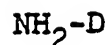
20 wobei R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die angegebene Bedeutung haben, mit einer Kupplungskomponente der Formel



umsetzen; der Rest X kann dabei in der Kupplungskomponente stehen oder nachträglich eingeführt werden. Für diesen Fall entspricht das Amin der Formel IV der Diazokomponente  $\text{DNH}_2$ . Zur Herstellung einer Gruppe von Disazoverbindungen der Formel II, die den Rest  $\text{D-N=N-}$  enthält, kann man zunächst eine Diazoniumverbindung eines aromatischen Amins der Formel

30

35



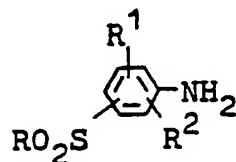
mit einer zweifach kuppelnden Kupplungskomponente der.

5 Formel



umsetzen und anschließend eine Diazoniumverbindung eines

10 Amins der Formel



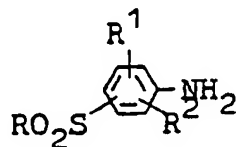
15

nach bekannten Methoden aufkuppeln; dabei kann die reaktive Gruppe X bereits in der Aminkomponente  $\text{NH}_2\text{-D}$  stehen oder nachträglich eingeführt werden.

20

Besondere Bedeutung kommt der Herstellung einer weiteren Gruppe von Disazoverbindungen der Formel II zu, die den Rest  $\text{D-N=N-}$  enthält. Man kann dabei zunächst eine Diazoniumverbindung eines Amins der Formel

25

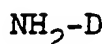


30 mit einer zweifach kuppelnden Kupplungskomponente der Formel



35

umsetzen und anschließend ein diazotiertes aromatisches Amin der Formel



5

nach bekannten Methoden aufkuppeln; dabei kann die reaktive Gruppe X bereits in der Aminkomponente  $\text{NH}_2\text{-D}$  stehen oder nachträglich eingeführt werden.

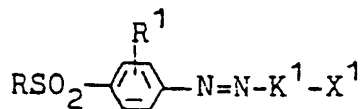
- 10 Die Herstellungsmethoden, d. h. auch Variationen der angegebenen Herstellungsweise sind im Prinzip bekannt und bieten gegenüber diesen Methoden keine Besonderheiten. Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Pro-
- 15 zente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

- Die Verbindungen der Formel I eignen sich zum Färben von hydroxylgruppenhaltigen Substraten und von Polyamiden
- 20 und ergeben je nach Konstitution gelbe bis blaue Färbungen, die sich im allgemeinen durch gute Ausgiebigkeit und gute Echtheiten, wie Naß- und Lichtechtheit auszeichnen. Als Substrate sind insbesondere Baumwolle und Wolle zu nennen.

- 25 Als Färbeverfahren kommen je nach reaktivem Rest alle gebräuchlichen Verfahren in Betracht.

Von besonderer Bedeutung ist z. B. eine Gruppe von Verbindungen der Formel I a

30

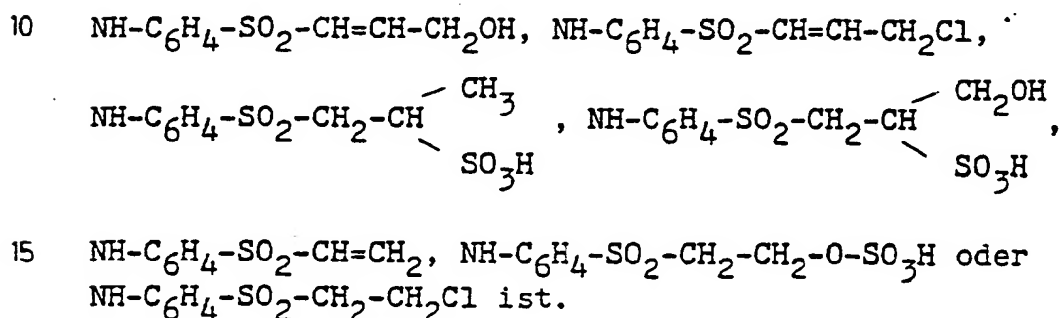
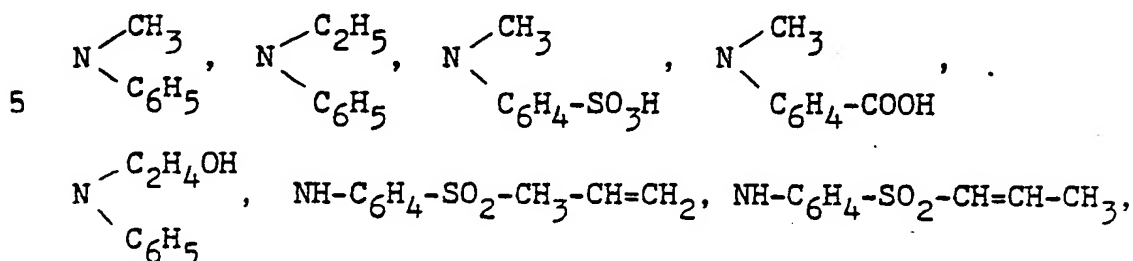


35

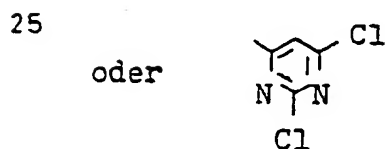
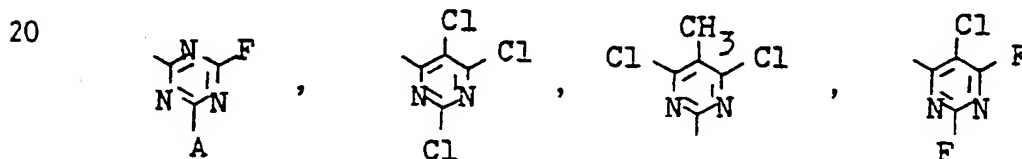
$X^1$  ein Triazinylaminorest ist und  
R und  $R^1$  die angegebene Bedeutung haben.

PAGE TWO

wobei A z. B. Cl, OCH<sub>3</sub>, O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(i), O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>, NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H, NH-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-SO<sub>3</sub>H,



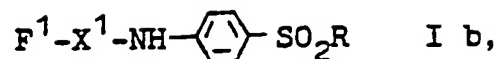
Weiterhin sind bevorzugt:



Allgemein bevorzugt sind Disazofarbstoffe der Formel Ia.

30 Eine weitere Gruppe von bevorzugten Farbstoffen entspricht  
der allgemeinen Formel Ib



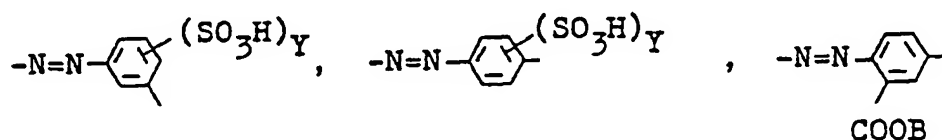


5 in der  
 $F^1$  der Rest eines Mono- oder Disazofarbstoffes ist  
 und  
 $X^1$  und R die angegebene Bedeutung haben.

10 Die Reste  $F^1$  entsprechen vorzugsweise den Formeln

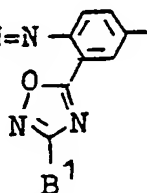
- a) Naphtholsulfosäure  $\leftarrow$  Diazokomponente  $-NH-$
- b) Aminonaphtholsulfosäure  $\leftarrow$  Diazokomponente  $-NH-$
- c) Aminonaphthalinsulfosäure  $\leftarrow$  Diazokomponente  $-NH-$
- 15 d) Diazokomponente  $\rightarrow$  Aminonaphtholsulfosäure  $\leftarrow$   
 Diazokomponente  $-NH-$
- e) Diazokomponente  $\rightarrow$  Pyrazolon  $-NH-$

20 Die Diazokomponenten enthalten vorzugsweise Reste der  
 Formeln



25

sowie  $-N=N-\text{C}_6\text{H}_3$  wobei

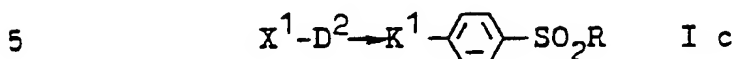


30

Y die Zahlen 1 oder 2 bedeutet und B und  $B^1$  die angegebene Bedeutung haben.

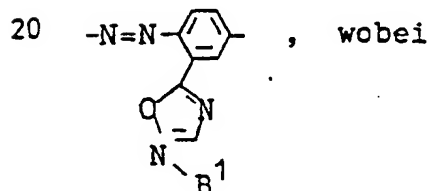
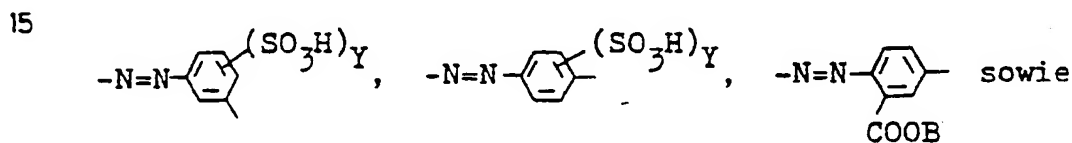
35

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffe der allgemeinen Formel I c



in der  
 D<sup>2</sup> der Rest einer Diazokomponente der Anilinreihe  
 ist, die Kupplungskomponente K<sup>1</sup> aus der Pyrazolon-  
 10 reihe stammt und R die angegebene Bedeutung hat.

Die Diazokomponente D enthält vorzugsweise Reste der Formeln



25 Y die Zahlen 1 oder 2 bedeutet und  
 B und B<sup>1</sup> die angegebene Bedeutung haben.

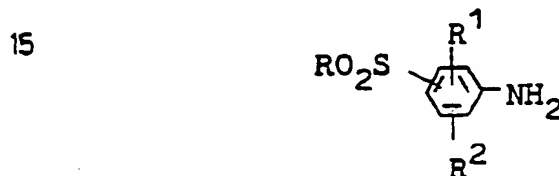
Als besonders wertvolle Kupplungskomponenten bei den Farbstoffen der Formel I c seien z. B. genannt:

- 30 1-(4'-Allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5,  
 1-(3'-Allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5,  
 1-[4'-(β-Sulfopropyl)-sulfonyl]-3-carboxypyrazolon-5,  
 1-[4'-(β-Sulfo-γ-hydroxypropyl)-sulfonylphenyl]-

3-carboxypyrazolon-5, 1-[4'-(8-Hydroxy-γ-chlorpropyl)-  
 sulfanylphenyl]-3-carboxypyrazolon-5,  
 1-[4'-Propenyl-1'')-sulfonylphenyl]-3-carboxypyrazolon-5,  
 1-[4'-(3''-Hydroxypropenyl-1'')-sulfonylphenyl]-3-carboxy-  
 5 pyrazolon-5  
 sowie die entsprechenden in 3-Stellung durch Carbonamido  
 oder Methyl substituierten Verbindungen.

Die oben genannten Pyrazolone können wie folgt herge-  
 10 stellt werden:

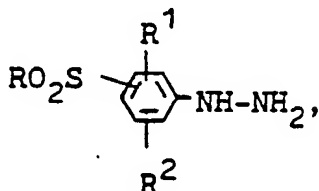
Zu 0,5 Mol eines diazotierten Amins der allgemeinen  
 Formel



20 werden 107 Teile Acetylbernsteinsäuredimethylester,  
 der in 700 Teilen Wasser mit Hilfe eines handelsüb-  
 lichen Netzmittels emulgiert wurde, gegeben. Durch Ein-  
 stellen eines schwach sauren pH-Bereiches wird die  
 Reaktion zu Ende geführt. Die Reaktionsmischung wird  
 25 mit 120 Teilen Natriumhydroxid versetzt und bis zur  
 Vollständigkeit der Cyclisierung bei pH 13 gerührt.  
 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe kön-  
 nen sowohl die im stark sauren pH-Bereich isolierten  
 Pyrazolone selbst, als auch die rohen Syntheselösungen  
 30 eingesetzt werden.

Daneben können die oben genannten Pyrazolone auch wie folgt dargestellt werden:

0,25 Mol eines Hydrazins der allgemeinen Formel

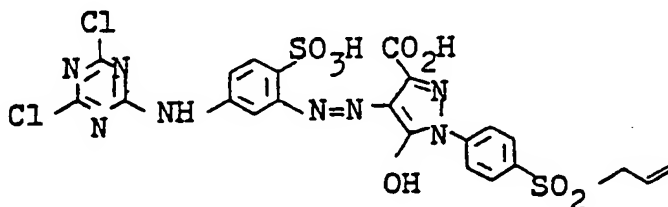


0,25 Mol Acetessigsäureäthylester und 250 Teile Äthanol werden zwei Stunden zunächst bei 50 °C, dann 2 Stunden bei 80 °C erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und löst den Rückstand in 120 Teilen Essigsäureäthylester. Nach dem Abkühlen wird das gebildete 3-Methylpyrazolon abgesaugt und mit Isopropanol gewaschen.

#### Beispiel 1

Die neutrale Lösung aus 18,8 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure in 330 Teilen Wasser wird einer Suspension von 19,1 Teilen Cyanurchlorid in 200 Tl. Eiswasser zugesetzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Soda bei 7 und die Temperatur bei 0 °C gehalten. Nach Beendigung der Kondensation wird mit 50 Teilen Salzsäure (d = 1,09) und 6,9 Teilen Natriumnitrit in 30 Teilen H<sub>2</sub>O versetzt und 2 Stunden bei 0 - 3 °C gerührt. Die Diazokomponente wird mit einer neutralen Lösung von 32 Teilen 1-(4'-Allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5 in 200 Teilen Wasser versetzt und die Kupplung bei pH 6 - 7 durch

10



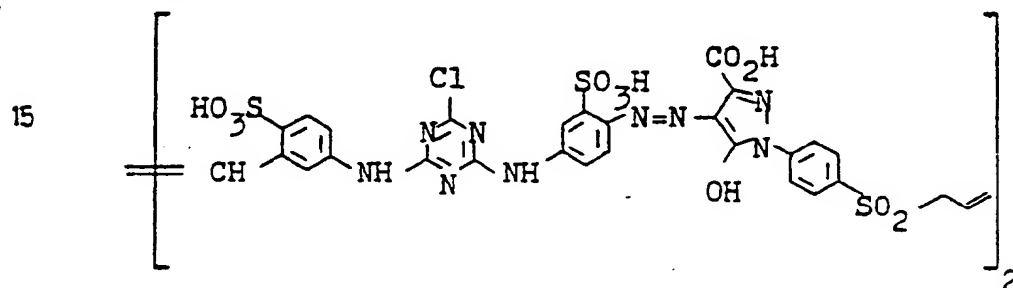
### Beispiel 2

20      Einen Farbstoff mit ähnlichen Eigenschaften erhält man, wenn statt der in Beispiel 1 verwendeten Kupplungskomponente 1-(2'-Chlor-4-allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5 eingesetzt wird.

### Beispiel 3

Zu einer neutralen Lösung von 32 Teilen 1-(4'-Allyl-sulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5 in 200 Teilen Wasser werden 21,8 Teile diazotierte 4-Nitroanilin-2-sulfosäure gegeben. Der pH der Mischung wird bis zur Vollständigkeit der Kupplung bei 2 - 3 gehalten und danach auf 7 angehoben. Nun wird mit 13 Teilen Natriumsulfid in der üblichen Weise reduziert und danach der

5 Sulfidüberschuß mit 24 Teilen Wasserstoffperoxid (50%ig) zerstört. Die auf 0 °C gekühlte Reaktionslösung wird mit 18,7 Teilen Cyanurchlorid in 200 Teilen Eiswasser versetzt, und der pH durch Zugabe von 10 %iger Sodalösung bei 4 - 5 gehalten. Sobald keine freien Aminogruppen mehr nachweisbar sind, werden 18,5 Teile 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfosäure zugegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 30 - 40 °C in neutralem pH-Bereich, der durch Zugabe von verdünnter Natronlauge gehalten wird, gerührt. Der nach Fällung mit Kaliumchlorid und Trocknung bei 60 °C im Vakuum erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle in brillanten, rotstichig gelben Farbtönen.



20

#### Beispiel 4

25 Einen Farbstoff mit ähnlichen Eigenschaften erhält man, wenn statt der in Beispiel 3 verwendeten Kupplungskomponente 1-(2'-Methyl-4'-allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5 eingesetzt wird.

30

35

Beispiel 5

300 ml einer neutralen Lösung des Additionsproduktes von 21,4 Teilen 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure und 22,1 Teilen 4-Allylsulfonylisocyanat werden mit 25 Teilen Natriumacetat versetzt. Anschließend wird die salzsauer diazotierte Suspension des Monokondensationsproduktes aus 19,6 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure und 19,8 Teilen Cyanurchlorid bei 0 - 5 °C zugefügt und mit Natriumbicarbonat bei pH 5 - 5,5 gekuppelt. Das Reaktionsgemisch wird danach mit der neutralen Lösung von 17,3 Teilen Anilin-3-sulfonsäure versetzt und bei 50 °C und pH 7 gerührt. Der entstandene Monochlortriazinfarbstoff wird abgesaugt und getrocknet. Er färbt Baumwolle in brillanten orangen Tönen.

Beispiel 6

Ersetzt man die in Beispiel 5 verwendete 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure durch 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle in scharlachroten Tönen färbt.

Beispiel 7

Die salzsauer diazotierte Suspension des Monokondensationsproduktes aus 19,8 Teilen Cyanurchlorid und 19,6 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure wird bei 0 - 5 °C zu 200 Teilen einer neutralen Lösung des Additionsproduktes von 29,7 Teilen 1-Amino-8-hydroxy-

naphthalin-3,6-disulfonsäure und 22,1 Teilen 4-Allylsulfonylisocyanat gegeben und mit Trinatriumphosphat bei pH 4 - 5 gekuppelt. Der Farbstoff wird aus neutraler Lösung mit Siedesalz abgeschieden und durch Zerstäubungstrocknung getrocknet. Man erhält ein dunkelrotes Pulver, das Baumwolle in brillanten, blaustichig roten Tönen mit guter Naßechtheit färbt.

#### 10 Beispiel 8

Die salzsauer diazotierte Suspension von 10,9 Teilen 4-Nitranilin-2-sulfonsäure wird zur neutralen Lösung von 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure gegeben und bei pH 2 gekuppelt. Der rote Azofarbstoff wird bei 50 °C mit 6,2 Teilen Schwefelnatrium (60 %ig) reduziert, anschließend das überschüssige Sulfid mit 10 Teilen Wasserstoffsuperoxid (50 %ig) oxidiert. Das abgekühlte, schwach saure Reaktionsgemisch wird mit 9,6 Teilen Cyanurchlorid versetzt und bei pH 6 acyliert. Anschließend werden 10,3 Teile 4-Allylsulfonylanilin zugefügt und bei 50 - 60 °C und pH 6,5 kondensiert. Aus neutraler Lösung wird der Farbstoff mit Siedesalz gefällt und getrocknet. Er färbt Baumwolle in violetten Tönen mit guter Naßechtheit.

#### Beispiel 9

30 Ersetzt man die in Beispiel 8 verwendete 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure durch 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, so erhält man einen Farbstoff mit ähnlichen Eigenschaften.



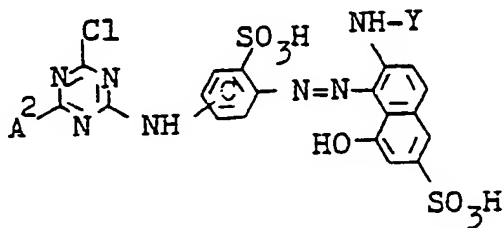
Beispiel 9

Das Monokondensationsprodukt aus 18,8 Teilen 1,3-Phenyl-  
 lendiaminsulfonsäure und 19 Teilen Cyanurchlorid wird  
 5 salzsauer diazotiert, mit einer Suspension von 23,7 Teil-  
 len 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure versetzt  
 und sauer gekuppelt. Es werden 19,7 Teile 4-Allylsul-  
 fonylanilin zugefügt und bei 50 - 60 °C und pH 6 - 7  
 10 kondensiert. Aus neutraler Lösung wird der Farbstoff  
 mit Siedesalz gefällt und getrocknet. Auf Wolle erhält  
 man brillante, gelbstichig rote Färbungen mit guter  
 Naß- und Lichtechtheit.

15 Beispiel 10

Ersetzt man das in Beispiel 9 verwendete 4-Allylsulfonyl-  
 anilin durch 4-(β-Sulfopropyl)-sulfonylanilin, so erhält  
 man einen Farbstoff mit ähnlichen Eigenschaften.

20 In der folgenden Tabelle sind weitere, der allgemeinen  
 Formel



entsprechende Farbstoffe aufgeführt:

30

35

Tabelle 1

Bsp.	A <sup>2</sup>	Verknüpfung im Ring C	Y	Farbton
11	3-Allylsulfonylanilin	1,3-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	bläulich rot
12	4-Allylsulfonylanilin	"	"	"
13	"	"	-CH <sub>3</sub>	"
14	"	1,4-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	bordo
15	"	"	-CH <sub>3</sub>	"

Beispiel 16

Zu einer salzsauer diazotierten Lösung von 101,5 Teilen  
4-Allylsulfonylanilin werden 1200 Teile einer neutralen  
5 Lösung von 160 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-  
disulfonsäure in 1000 Teilen Eis-/Wasser-Mischung ge-  
tropft und über Nacht bei pH 1 gekuppelt. Zu dem dunkel-  
roten Monoazofarbstoff wird die salzsauer diazotierte  
Suspension des Monokondensationsproduktes aus 97,8 Teil-  
10 len 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure und 99 Teilen  
Cyanurchlorid gegeben und mit 220 Teilen Trinatriumphos-  
phat  $\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  bei pH = 6,5 - 7 gekuppelt. Es wird klär-  
filtriert und der Farbstoff mit Siedesalz abgeschieden.  
Das Preßgut wird durch Zerstäubungstrocknung getrock-  
15 net. Man erhält ein schwarzes Pulver, das Baumwolle in  
tiefen Marineblautönen färbt.

Beispiel 17

20 Einen ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn das Reaktions-  
gemisch des Farbstoffs aus Beispiel 16 mit 120 Teilen  
conc.  $\text{NH}_3$  bei 50 °C behandelt wird.

25

Beispiel 18

Einen ähnlichen Farbstoff wie in Beispiel 17 erhält man,  
wenn anstelle der in Beispiel 16 verwendeten 1-Amino-8-  
30 hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure als Kupplungskompo-  
nente 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure ein-  
gesetzt wird. Der Farbstoff färbt Wolle in tiefen Marine-  
blautönen mit hoher Lichtechtheit.

35

Beispiel 19

Die Suspension des durch saure Kupplung von 10,2 Teilen  
 4-Allylsulfonylanilin auf 16 Teile 1-Amino-8-hydroxy-  
 5 naphthalin-3,6-disulfonsäure entstandenen Monoazofarb-  
 stoffs wird mit der salzsauer diazotierten Suspension  
 von 11 Teilen 4-Nitroanilin-2-sulfonsäure versetzt und  
 durch Zugabe von 2n Natriumcarbonatlösung der pH-Wert  
 auf 6,5 - 7 gestellt und ausgekuppelt. Es wird mit  
 10 5,8 Teilen Schwefelnatrium bei 40 °C reduziert, mit  
 8 Teilen Wasserstoffsuperoxyd versetzt und 1 Stunde ge-  
 rührt. Die neutrale Lösung wird bei 5 - 10 °C mit  
 9,3 Teilen Cyanurchlorid versetzt und der Acylierungs-  
 pH-Wert mit 2n Natriumcarbonatlösung bei 6 gehalten.  
 15 Man neutralisiert mit Ammoniak und versetzt mit 12 Tei-  
 len conc. Ammoniak bei 50 °C. Aus neutraler Lösung  
 wird der Farbstoff mit Siedesalz abgeschieden und ge-  
 trocknet. Man erhält ein schwarzes Pulver, das Baum-  
 wolle in tiefen grünstichig blauen Tönen färbt.

20

In der folgenden Tabelle sind weitere Farbstoffe der  
 allgemeinen Formel

25



30 aufgeführt, die analog hergestellt werden:

35

0031099

Tabelle 2

Bsp.	R	Verknüpfung in Ring E	A <sup>1</sup>	Farbton
20	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	1,3-	Anilin-3-sulfonsäure	marineblau
21	"	1,3-	Anilin-4-sulfonsäure	"
22	"	1,3-	4-Methylamino- benzolsulfonsäure	"
23	"	1,3-	Anilin-2-carbonsäure	"
24	"	1,3-	Anilin-3-carbonsäure	"
25	"	1,3-	Anilin-4-carbonsäure	"
26	"	1,3-	Anilin-2,5-disulfon- säure	"
27	"	1,3-	Anilin-2,4-disulfon- säure	"
28	"	1,3-	Anilin	"
29	"	1,3-	N-Methylanilin	"
30	"	1,3-	2-(N-Methylamino)- benzolsulfonsäure	"

Bsp.	R	Verknüpfung in Ring E	A <sup>3</sup>	Farbton
31	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	1,3-	N-Methyltaurin	marineblau
32	"	1,3-	o-Toluidin	"
33	"	1,3-	1-Naphthylamin- 4-sulfonsäure	"
34	"	1,3-	1-Naphthylamin- 6-sulfonsäure	"
35	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\text{HO}_3\text{S}$	1,3-	Chlor	"
36	"	1,3-	N-Methylanilin	"
37	"	1,3-	4-Allylsulfonylanilin	"
38	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\text{HO}$	1,3-	Ammoniak	"
39	"	1,3-	N-Methylanilin	"
40	"	1,3-	Anilin-3-sulfonsäure	"

0031099

BASF Aktiengesellschaft

- 34 -

O.Z. 0050/034202

Bsp.	R	Verknüpfung in Ring E	A <sup>3</sup>	Farbton
41	$\begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \backslash \\ \text{CH-CH}_2 - \\ / \\ \text{HO} \end{array}$	1,3-	1-Naphthylamin-4-sulfonsäure	marineblau
42	"	1,3-	1-Naphthylamin-6-sulfonsäure	"
43	"	1,3-	1,4-Phenylendiamin	"

Beispiel 44

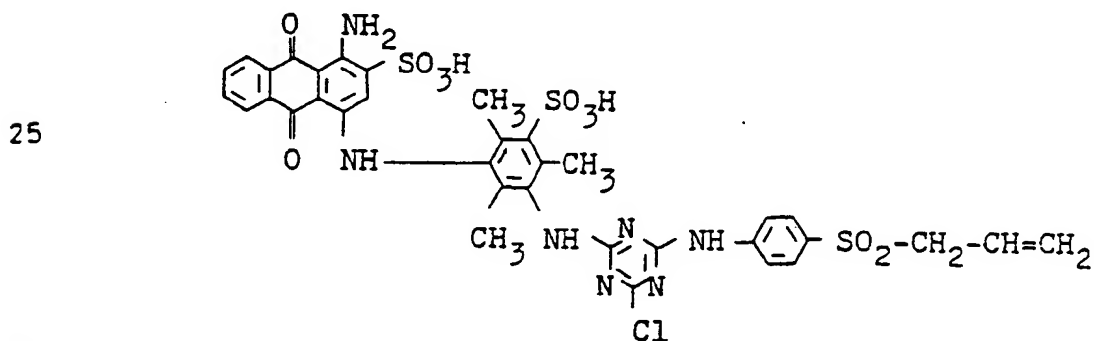
530 Teile 1-Amino-2-sulfo-4-(2',4',6'-trimethyl-3'-  
 5 amino-5-sulphophenylamino)-anthrachinon werden in 5000  
 Teilen Wasser suspendiert und mit 94 Teilen 50 %iger  
 Natronlauge auf pH 7 gestellt.

Bei 0 - 5 °C gibt man dann eine feine Suspension von  
 205 Teilen Cyanurchlorid in 1200 Teilen Eiswasser zu.  
 10 Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wird durch Zugabe  
 von insgesamt 460 Teilen einer 10 %igen Sodalösung  
 4 Stunden lang bei 6 - 7 gehalten.

Man fügt danach eine Suspension von 258 Teilen 4-Allyl-  
 15 sulfonylanilin in 2000 Teilen Wasser zu, erhöht die  
 Temperatur auf 35 - 40 °C und hält den pH mit 440 Teil-  
 en 10 %iger Sodalösung bei 6 - 7. Das Reaktionsge-  
 misch wird 8 Stunden nachgerührt und nach dem Abkühlen  
 filtriert.

20

Der Farbstoff der Formel





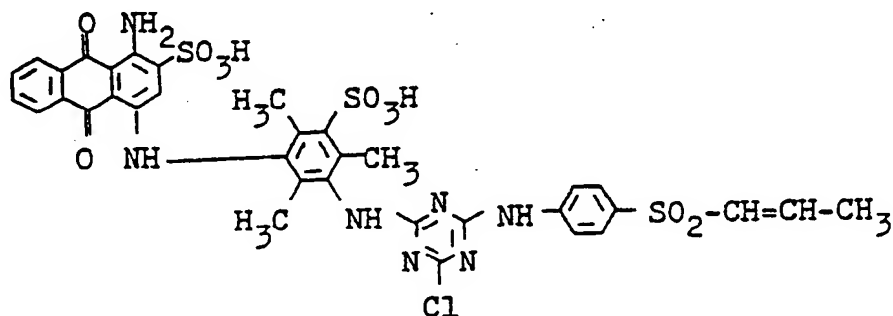
wird durch Zugabe von 2000 Teilen NaCl ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Man isoliert 998 Teile des salzhaltigen Farbstoffs, der Wolle und Baumwolle in rotstichig blauen Tönen färbt.

5

#### Beispiel 45

Man verfährt wie in Beispiel 44. Anstelle von 4-Allylsulfonylanilin setzt man 4-(Propenyl-1')-sulfonylanilin ein. Man isoliert 1050 Teile des salzhaltigen Farbstoffs der Formel

15



20

der auf Wolle ähnliche Färbungen wie der Farbstoff aus Beispiel 44 ergibt.

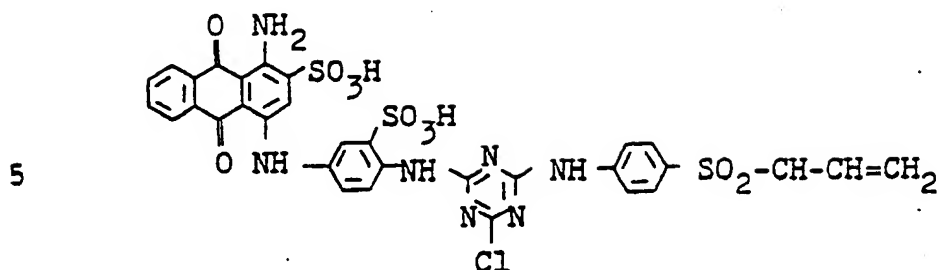
25

#### Beispiel 46

Man verfährt wie in Beispiel 44. Als Ausgangsprodukt dient 1-Amino-2-sulfo-4-(3'-sulfo-4'-aminophenylamino)-anthrachinon. Man isoliert einen Farbstoff der Formel

30

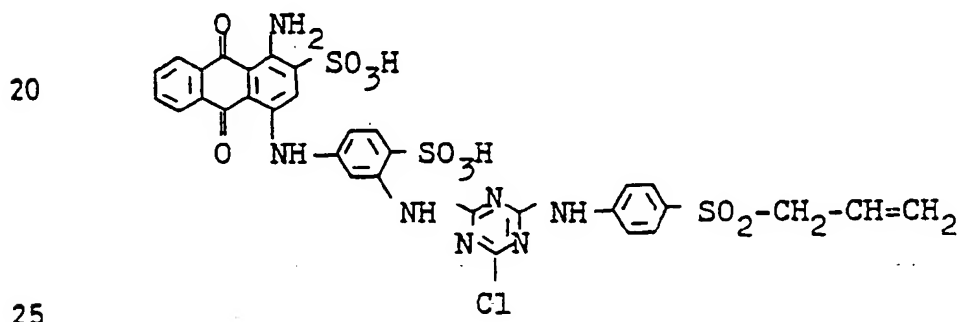
35



10 der Wolle in grünstichig blauen Tönen färbt.

#### Beispiel 47

15 Man verfährt wie in Beispiel 44. Als Ausgangsprodukt dient 1-Amino-2-sulfo-4-(3'-amino-4'-sulfophenyl-amino)-anthrachinon. Man isoliert den Farbstoff der Formel



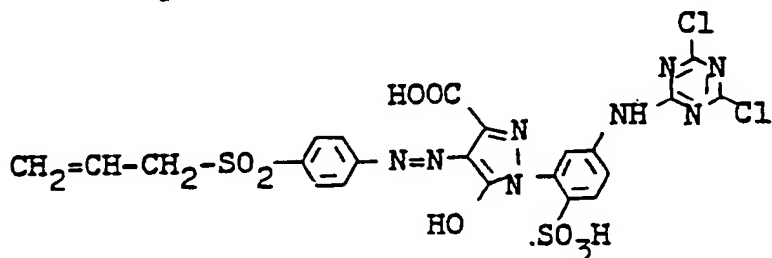
30 der Wolle in neutralen Blautönen färbt.

35

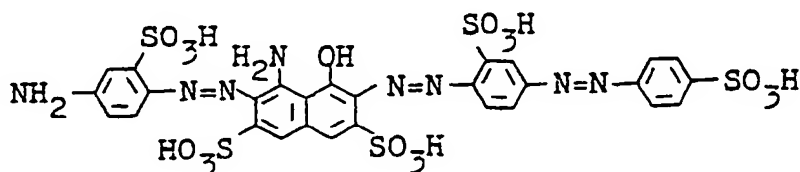
35

Beispiel 48

Die salzsauer diazotierte Lösung von 19,7 Teilen 4-Allyl-sulfonylanilin wird bei 0 - 5 °C und pH = 5 - 6 zu einer Lösung von 29,9 Teilen 1-(2'-Sulfo-5'-aminophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon gegeben und gekuppelt. Der gelbe Monoazofarbstoff wird anschließend mit einer Suspension von 18,8 Teilen Cyanurchlorid versetzt und bei pH = 6 acyliert. Der gebildete Dichlortriazinfarbstoff wird isoliert; er entspricht der Formel:



Die salzsauer diazotierte Suspension von 21,8 Teilen 2-Sulfo-4-nitroanilin wird zu einer Suspension von 31,6 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure gegeben und stark sauer gekuppelt. Der rote Monoazofarbstoff wird mit der diazotierten Suspension von 35,7 Teilen Digelbsäure versetzt und schwach sauer bis schwach alkalisch zum Trisazofarbstoff gekuppelt. Man reduziert die Nitrogruppe mit 12 Teilen Schwefelnatrium bei 40 °C und entfernt den Sulfidionenüberschuß mit 16 Teilen Wasserstoffsuperoxyd. Der gebildete Farbstoff entspricht der Formel:



Man vereinigt diesen mit einer Suspension von 50,1 Teilen des oben genannten Monoazofarbstoffs, erwärmt auf 50 °C und kondensiert bei pH 6. Durch Zugabe von Kaliumchlorid wird der erhaltene Farbstoff abgeschieden und  
5 getrocknet. Er färbt Baumwolle in gelbstichig grünen Tönen mit guter Lichtechtheit und sehr guter Naßechtheit.

#### Beispiel 49

10

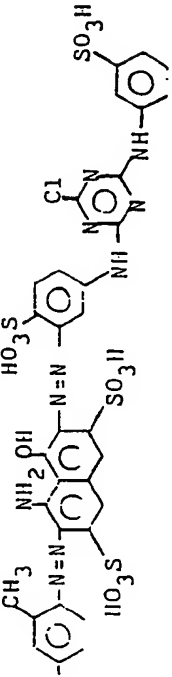
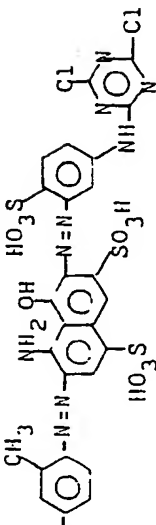
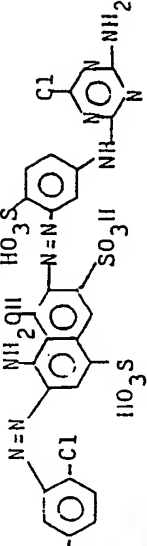
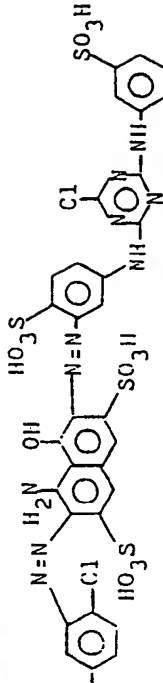
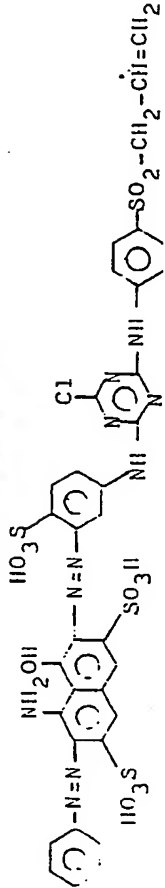
Die salzsauer diazotierte Lösung von 19,7 Teilen 4-Allylsulfonylanilin wird zu einer neutralen wäßrigen Lösung von 22 Teilen eines Gemisches aus 1-Amino-naphthalin-6- und -7-sulfonsäure gegeben und bei pH 6 - 7 gekuppelt.  
15 Das Reaktionsgemisch wird salzsauer weiterdiazotiert und zu einer wäßrigen Suspension von 58,1 Teilen des sekundären Kondensationsproduktes aus 31,9 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 18,8 Teilen Cyanurchlorid und 10,7 Teilen N-Methylanilin gegeben  
20 und neutral gekuppelt. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt und getrocknet. Er färbt Wolle in tiefen schwarzen Tönen.

Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die  
25 in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

30

35

Bsp.	Farbton	5	10	15	20	25	30	35
50	gelb							
51	gelb							
52	gelb							
53	orange							

35	30	25	20	15	10	5	
Dsp.						Farbton	
54	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$					marineblau	
55	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$					marineblau	
56	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$					marineblau	
57	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$					marineblau	
58	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$					marineblau	

5

10

15

20

25

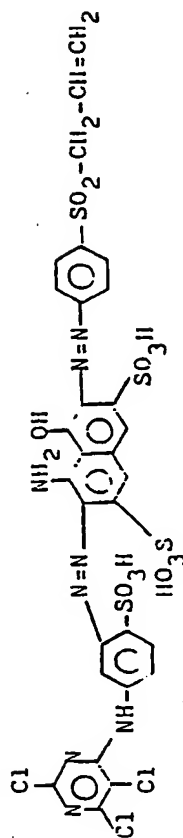
30

35

Farbton

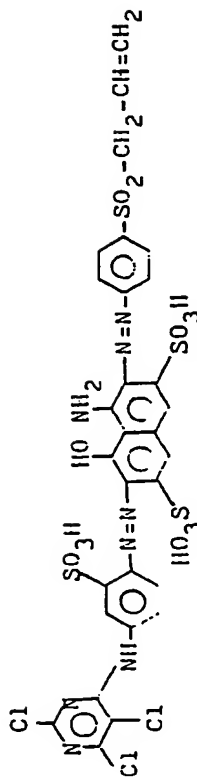
Bsp.

blau



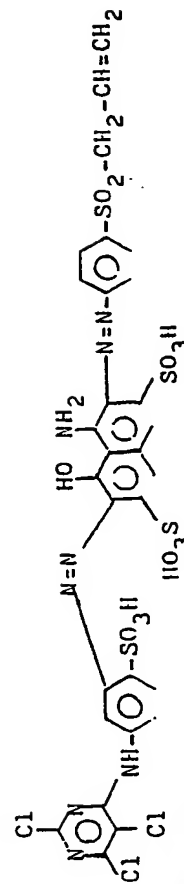
59

blaugrün



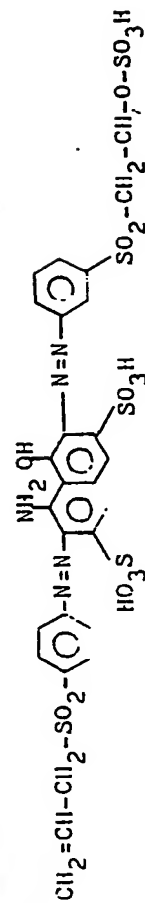
60

blau



61

marineblau

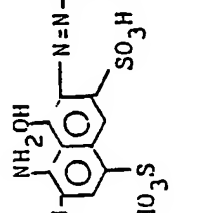
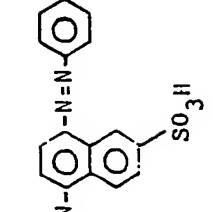
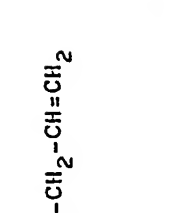


62

35 30 25 20 15 10 5

Bsp.	Farbton
63	marineblau
<chem>HO3S-O-CH2-CH2-SO2-C6H4-N=N-C6H3(NH2OH)-N=N-C6H4-SO3H</chem>	
64	marineblau
$\left[ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{N} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{N} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{N} \end{array} \text{SO}_3\text{H} \right]_2$	
65	violett
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{HO}_3\text{S})-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{N} \end{array} \text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	
66	blaugrün
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$	



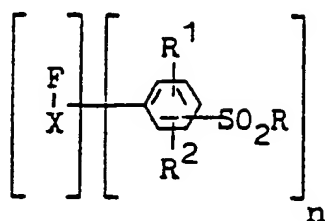
35	Bsp.	Farbton
30	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2$	blaugrün
25		blaugrün
20		blaugrün
15		"
10		
5		

Patentansprüche

1. Verbindungen mit reaktiven Resten der allgemeinen  
Formel I

5

10



in der

15

F der Rest eines schwermetallfreien Monoazo-, Poly-  
azo- oder Anthrachinonfarbstoffes,

X eine Hydroxyäthylsulfonyl-, Sulfatoäthylsulfonyl-,  
Chloräthylsulfonyl-, Vinylsulfonyl-, Chloracetyl-,  
Acryloyl- oder Halogenpropionylgruppe oder eine  
reaktive Gruppe der Triazin-, Pyrimidin-, Chinazo-  
lin- oder Chinoxalinreihe,

20

n die Zahlen 1 oder 2,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor,  
Brom, Methyl oder Methoxy und

25

R gegebenenfalls substituiertes Alkenyl mit min-  
destens 3 C-Atomen oder ein in einen Rest R Über-  
führbarer, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-  
rest mit mindestens 3 C-Atomen sind.

30

2. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zum Färben  
von hydroxylgruppenhaltigen Fasern oder Polyamiden, ins-  
besondere Baumwolle und Wolle.

35

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 031 099  
A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80107850.2

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B 62/002, D 06 P 3/66,  
D 06 P 3/10

(22) Anmeldetag: 12.12.80

(30) Priorität: 21.12.79 DE 2951541

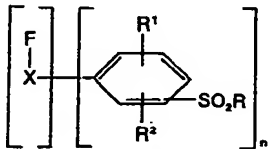
(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 01.07.81  
Patentblatt 81/26

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI

(72) Erfinder: Schaffer, Ortwin, Dr.-chem, Bruesseleer Ring 43,  
D-6700 Ludwigshafen (DE)  
Erfinder: Patsch, Manfred, Dr.-chem,  
Fritz-Wendel-Strasse 4, D-6706 Wachenheim (DE)  
Erfinder: Krueger, Heinz, Dr.-chem, Bannwaldstrasse 14,  
D-6833 Waghäusel (DE)  
Erfinder: Krallmann, Reinhold, Plauserstrasse 3,  
D-6719 Weisenheim (DE)  
Erfinder: Elser, Wolfgang, Dr.-chem,  
Theodor-Heuss-Strasse 4, D-6706 Wachenheim (DE)(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 21.07.82 Patentblatt 82/29

(54) Verbindungen mit reaktiven Resten und ihre Verwendung zum Färben von Fasern.

(57) Die Erfindung betrifft Verbindungen mit reaktiven Resten der allgemeinen Formel I



in der

F der Rest eines schwermetallfreien Monoazo-, Polyazo- oder Anthrachinonfarbstoffes,

X eine Hydroxyäthylsulfonyl-, Sulfatoäthylsulfonyl-, Chloräthylsulfonyl-, Vinylsulfonyl-, Chloracetyl-, Acryloyl- oder Halogenpropionylgruppe oder eine reaktive Gruppe der Triazin-, Pyrimidin-, Chinazolin- oder Chinoxalinreihe, n die Zahlen 1 oder 2,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy und

R gegebenenfalls substituiertes Alkenyl mit mindestens 3 C-Atomen oder ein in ein n Rest R überführbarer, gegebenenfalls substituiert r Alkylrest mit mindestens 3 C-Atomen sind.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe eignen sich sehr gut zum Färben hydroxylgruppenhaltiger Fasern, insbesondere Cellulose und Wolle.

ACTORUM AG



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0031099  
Nummer der Anmeldung  
EP 80 10 7850

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	CH - A - 472 478 (ICI) * Patentanspruch; Spalte 3, Zeile 55; Beispiel 16 *	1,2	C 09 B 62/002 D 06 P 3/66 3/10
	--		
X	FR - A - 1 490 242 (ICI) * Zusammenfassung A; Beispiel 1 * & DE - A - 1 644 565	1,2	
	--		
X	FR - A - 1 326 769 (CIBA) * Zusammenfassung A; Seite 2, linke Spalte; Beispiel 10 *	1,2	
	----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 09 B 62/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 07-04-1982	Prüfer GINESTET